

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-507049

(P2004-507049A)

(43) 公表日 平成16年3月4日(2004. 3. 4)

(51) Int. Cl. ⁷

H 0 1 M 8/06

B 0 1 D 53/14

B 0 1 D 53/18

H 0 1 M 8/04

F I

H 0 1 M 8/06

B 0 1 D 53/14

B 0 1 D 53/18

H 0 1 M 8/04

H 0 1 M 8/04

S

C

C

L

N

テーマコード (参考)

4 D 0 2 0

5 H 0 2 7

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 27 頁)

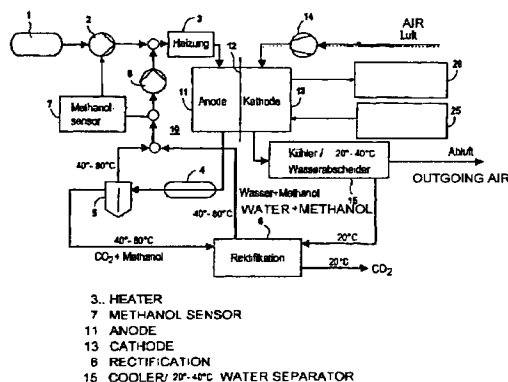
(21) 出願番号 特願2002-520335 (P2002-520335)
 (86) (22) 出願日 平成13年8月3日 (2001. 8. 3)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年2月4日 (2003. 2. 4)
 (86) 国際出願番号 PCT/DE2001/002980
 (87) 国際公開番号 W02002/015306
 (87) 国際公開日 平成14年2月21日 (2002. 2. 21)
 (31) 優先権主張番号 100 40 087.6
 (32) 優先日 平成12年8月16日 (2000. 8. 16)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), CA, CN, JP, US

(71) 出願人 390039413
 シーメンス アクチエンゲゼルシャフト
 Siemens Aktiengesellschaft
 ドイツ連邦共和国 D-80333 ミュンヘン ヴィッテルスバッハープラッツ 2
 (74) 代理人 100075166
 弁理士 山口 巖
 (72) 発明者 ブライデル、ヴァルター
 ドイツ連邦共和国 91058 エルランゲン ビルクハイマーヴェーク 5
 Fターム(参考) 4D020 AA08 BA23 CB08 CB10 CB25
 CC06 CD10
 5H027 AA08 BA16 BA19

(54) 【発明の名称】 排気ガスから燃料を分離する方法および付属装置

(57) 【要約】

特に燃料電池では排気ガスは主として二酸化炭素を含有し、そのほかにメタノールも含有している。本発明によれば、二酸化炭素-メタノールガス混合物は多孔性材料を通して案内され、逆流の水により洗浄される。付属装置にはガス洗浄器 (20, 30) が存在する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

主として二酸化炭素を含有し、そのほかに燃料も含有している排気ガス、特に燃料電池のアノード排気ガスから燃料を分離する方法において、二酸化炭素－燃料混合物を有する排気ガスが多孔性材料を通して案内され、ポンプにより水が逆流で供給され、この水が二酸化炭素－燃料混合物の燃料をほぼ全部吸収することを特徴とする排気ガスから燃料を分離する方法。

【請求項 2】

燃料がメタノールであることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

排気ガスがアノード排気ガスであり、カソードでカソード排気ガス冷却器が使用されるメタノール燃料電池（DMFC）に適用され、水として、カソード排気ガス冷却器で生成する水の一部が用いられ、この水がアノード回路に供給されることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 4】

垂直流で動作することを特徴とする請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】

水平流で動作することを特徴とする請求項 3 記載の方法。

【請求項 6】

流体を交換するためのガス洗浄器（20、30）を備え、このガス洗浄器（20、30）によってガス相と液体とをそれぞれ変換する請求項 1 乃至 5 の 1 つに記載の方法を実施するための装置。

【請求項 7】

ガス洗浄器（20）が充填材で充填された鋼管（21）から成る垂直式装置であることを特徴とする請求項 6 記載の装置。

【請求項 8】

ガス洗浄器（30）が、互いに向かい合ってずらされて中断されているないしは開放されている垂直に配置された薄片（32）を有することを特徴とする請求項 6 記載の装置。

【請求項 9】

ガス洗浄器（30）内に水平に配置された薄片がいずれもずらされて中断されているないしは開放されていることを特徴とする請求項 6 記載の装置。

【請求項 10】

ガス洗浄器（30）がそれぞれずらされて互いに向かい合って配置された孔明き金属薄板及び／又は金網から成ることを特徴とする請求項 6 記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、主として二酸化炭素を含有し、そのほかに燃料も含有している排気ガス、特に燃料電池のアノード排気ガスから燃料を分離する方法に関する。また、本発明は本発明による方法を実施するための手段を有する付属装置にも関する。本発明において燃料は特にメタノールであるが、必ずしもそれに限定されない。特にメタノールはメタノール濃度に

【0002】

燃料電池は液状もしくはガス状の燃料により作動される。燃料電池が水素により動作する場合、液状燃料からガス状水素を発生させるための水素インフラもしくは改質器が必要である。液状燃料は例えばガソリン、エタノールもしくはメタノールである。これに対して、いわゆる DMFC（“Direct Methanol Fuel Cell”＝直接メタノール型燃料電池）は燃料としてのメタノール（ CH_3OH ）により直接動作する。DMFC の機能および状態は“V I K 報告”214 号、1999 年 11 月発行、p 55～62 に詳細に記載されている。

【0003】

10

20

30

40

50

直接メタノール型燃料電池（DMFC）のアノードにおける排気ガスはアノード反応により生成する二酸化炭素である。80℃以上というDMFCの通常の作動温度では、この排気ガスはメタノール濃度に相当する割合のメタノールと水を有する。このメタノールがアノード排気ガスによって燃料電池装置から放出される場合、燃料利用が減少する。従って、DMFCのアノード回路からアノード排気ガスを分離する前にこの液体－ガス混合物が冷却され、液体とガスとが分離される、ないしは飽和で遊離した二酸化炭素がガス分離器により液体から除去される。その際、ここでも温度が低い場合に排気ガス中に、アノード液体における圧力、温度およびメタノール濃度に相当するメタノール分圧が生じる。

【0004】

メタノールの体積割合は40℃の温度および周囲圧力の際にも、このメタノール割合がガソリンエンジン自動車の炭化水素排出の許容限界値を著しく超えるほど高い。このため、排気ガスからメタノールをできる限り十分に回収する方法が必要である。

【0005】

アノード排気ガスがカソード排気ガスと混合される場合には、メタノール排出を少なくとも見かけ上は減少させることができる。ガス流を著しく拡大することにより、メタノール割合は全体積に対して相対的に小さくなる。ただし、メタノール絶対量は一定に保たれる。

【0006】

従って、本発明の課題は、排気ガス中のメタノール絶対量を減少させる方法を提案し、付属装置を提供することにある。

【0007】

本発明によれば、この課題は請求項1の特徴事項により解決される。本発明による方法を実施するための手段を備えた付属装置は請求項6の対象である。本発明による方法ないしはこれに関する装置の実施態様については従属請求項に記載されている。

【0008】

本発明では、二酸化炭素－燃料混合物を有する排気ガスが多孔性材料を通して案内され、ポンプにより水が逆流で供給され、この水が二酸化炭素－燃料混合物の燃料をほぼ全部吸収する。アノード液体の冷却が生じ、それによって燃料の排除が減少する。

【0009】

残留ガス中に含まれている燃料残留成分を回収し、再びプロセスに供給するために、熱交換器およびガス洗浄器が存在するような燃料電池もすでに西独特許第3812812号明細書から公知である。これは排気ガス中の二成分混合物を処理するものであり、反応水が輸送液体として用いられる。これに対し、本発明ではCO₂とメタノール蒸気とを逆流の水により処理する三成分混合物が処理され、その結果CO₂が純粋排気ガスとして生成するだけでなく、液状メタノールおよび水が液体混合物として生成する。しかし、この混合物はDMFC用の燃料－電解質混合物である。

【0010】

本発明の別の詳細および利点は以下の実施例の図面の説明から明らかになる。

【0011】

燃料としてメタノールが使用されるDMFCに基づいて本発明を詳細に記述する。図1には後続の配量ポンプ2および加熱器3を備えたメタノールタンク1が示されており、これらの配量ポンプ2および加熱器3を通して燃料である液状メタノールが燃料電池ユニット10へ到達する。燃料電池ユニット10は変形されて直接メタノール型燃料電池（DMFC）として実現されており、主としてアノード11、膜12およびカソード13により表されている。アノード部分には冷却器4、CO₂分離器5、精留ユニット6およびメタノールセンサ7が付設されている。

【0012】

カソード側には空気用圧縮機14、カソード液体用の冷却器ないしは水分離器15およびCO₂センサ16が存在する。そのほかに、装置の作動のために燃料電池ユニット10の制御および調節ユニット25ならびに最適にはインバータ26が存在する。

10

20

30

40

50

【0013】

燃料電池ユニット10は、専門的には“スタック”と呼ばれる燃料電池積層体の個々のユニットを形成している燃料電池装置の一部である。これによって、図1による周辺装置にはなんら変更がなされない。

【0014】

図1には個々のユニットの作動温度が示されている。アノード回路では40～80℃の範囲の温度が生じ、一方カソード回路では温度は40℃以下であり、冷却器ないしは水分離器15の後では約20℃である。

【0015】

DMFC燃料電池の作動の際にはアノード側で以下のことが観察されねばならない。すなわち、スタックを離れた後のアノード液体の冷却はメタノールの排除を減少させる。ただし、CO₂分離器5の温度低下は二酸化炭素濃度の上昇を引き起こす。というのは、二酸化炭素は温度が低い場合、水中に溶解しやすくなるからである。このため、さらにスタックにおける温度勾配が大きくなりすぎないようにするためにスタック前でアノード液体を熱交換器により加熱する必要がある。

10

【0016】

スタックのアノード出口の後ろにある事前圧力調節器の直後で二酸化炭素の分離を行うほうがはるかに有利である。温度が比較的高い場合、水中への二酸化炭素の溶解性は低下するので、アノード液体における二酸化炭素濃度は低下する。従って、この場合、気泡の形成はスタック内ではやや遅れて生じる。

20

【0017】

CO₂分離器5から排出される排気ガスの二酸化炭素中のメタノールの割合が高いことが欠点である。

【0018】

次に、この二酸化炭素-メタノールガス混合物が逆流で流体貫流管を通して案内され、カソード排気ガス冷却器において生成する水の一部がポンプにより案内されると、この水がメタノールをほぼ全部吸収する。この水はアノード回路に供給される。この結果、アノード回路では二酸化炭素濃度が僅かに上昇するが、メタノールは十分定量的に回収される。この種のガス洗浄器の作動には管が直立式構造であると有利である。

【0019】

図2にはこの種の装置が示されている。ガス洗浄器20は主として充填材22で充填されている垂直に配置された鋼管21から成る。配管23を介して水は上からガス洗浄器20を通して洗浄され、一方二酸化炭素を含有するメタノール蒸気は別の配管24を通して下から供給される。ガス洗浄の結果として鋼管21の下部出口27で水とメタノールとが搬出され、一方鋼管21の上部出口28ではCO₂が排出される。

30

【0020】

図2による装置は公知のガス洗浄器の通常構成と同じである。しかし、この構造方式は燃料電池、特にDMFCで所望されるコンパクトな構造に反している。ガス洗浄器のよりふさわしい水平構造が図3に示されている。

【0021】

図3では水平に配置されたガス洗浄器31は一方側に水の供給管33および二酸化炭素を含有するメタノール蒸気の供給管34を有する。その結果として、メタノールを含有する水が排出管37を通して排出され、プロセスへ戻され、一方CO₂はタンク31の他方側にある排出管38を通して排出される。

40

【0022】

図3におけるガス洗浄器30は垂直に配置された薄片32を有する水平に配置されたタンク31から成る。垂直に配置された薄片32はいずれもずらされて中断されていないしは開放されているので、ガス相と液体の強烈な交換を行うことができる。このようにして水平配置の場合でも精留が達成される。費用の安い構造方式にするにはずらされて配置された孔明き金属薄板もしくは金網も適用可能であり、あるいは両者を併用することもでき

50

る。

【0023】

従って、図2および3は、液体と蒸気との分離および水とは逆流するガスに精留を適用する有用な例を示している。これらによって、液状燃料により作動される燃料電池に本発明による装置を利用することが可能になる。特に直接メタノール型燃料電池の作動を改善することができる。

【0024】

燃料としてのメタノールにより作動されるDMFCに基づいて上述した水-燃料混合物から二酸化炭素を分離するという問題解決法はその他の燃料により作動される燃料電池にも転用可能である。重要なことは、燃料としてメタノール-水混合物を用いたDMFCに適用する場合、三成分すなわち二酸化炭素(CO_2)、メタノール(CH_3OH)および水(H_2O)を別々の成分として処理することである。この場合、排気ガスの蒸気状メタノールが水との混合物としての液体メタノールへ移行すると有利である。後者の混合物は燃料-電解質混合物としてアノード回路に直接供給することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】燃料電池を作動させるための装置構成要素の機能ブロック図

【図2】図1で使用されているガス洗浄器の第1の実施例を示す概略図

【図3】図1で使用されているガス洗浄器の第2の実施例を示す概略図

【符号の説明】

- 1 メタノールタンク
- 2 配量ポンプ
- 4 冷却器
- 5 CO_2 分離器
- 6 精留ユニット
- 8 メタノールセンサ
- 10 燃料電池ユニット
- 11 アノード
- 12 膜
- 13 カソード
- 21 鋼管
- 26 インバータ
- 30 ガス洗浄器
- 31 タンク
- 32 薄片
- 33 供給管
- 34 供給管
- 37 排出管
- 38 排出管

20

30

【国際公開パンフレット】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



INTERNATIONAL PATENT COOPERATION TREATY
TREATY OF AMSTERDAM

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Februar 2002 (21.02.2002)

PCT

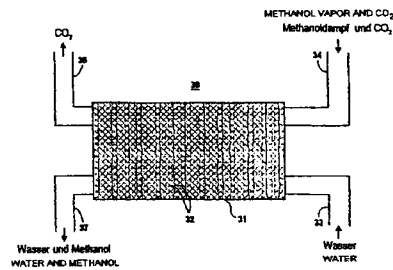
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/15306 A2

- (51) Internationale Patenklassifikation: H01M 8/08
(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FREIDEL, Walter
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/02980
(74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGE-
SELLSCHAFT, Postfach 22 16 34, 80506 München
(22) Internationales Anmeldedatum: 3. August 2001 (03.08.2001)
(81) Bestimmungsstaaten (national): CA, CN, JP, US.
(25) Erreichungssprache: Deutsch
(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
(30) Angaben zur Priorität: 100 40 087.6 16. August 2000 (16.08.2000) DE
NL, PT, SE, TR).
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT (DE/DE);
Wirtelschwerplatz 2, 80333 München (DE).
Veröffentlicht: — ohne internationalen Recherchenbericht und ersetzt zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR SEPARATING FUEL OUT OF A WASTE GAS, AND CORRESPONDING DEVICE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ABTRENNUNG VON BRENNSTOFF AUS EINEM ABGAS UND ZUGEHÖRIGE
VORRICHTUNG



(57) Abstract: Particularly in the case of a fuel cell, the waste gas contains, in essence, carbon dioxide and methanol. According to the invention, the carbon dioxide/methanol gas mixture is directed through a porous material and is scrubbed out in the reverse flow using water. A gas scrubber (20, 30) is provided in the corresponding device.

(57) Zusammenfassung: Speziell bei einer Brennstoffzelle enthält das Abgas im Wesentlichen Kohlendioxid und weiterhin Methanol. Gemäss der Erfindung wird das Kohlendioxid-Methanol-Gasgemisch durch ein poröses Material geleitet und mittels Wasser im Gegenstrom ausgewaschen. Bei der zugehörigen Vorrichtung ist ein Gaswäscher (20, 30) vorhanden.

WO 02/15306 A2

WO 02/15306 A2



*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.*

WO 02/15306

PCT/DE01/02980

1

Beschreibung

Verfahren zur Abtrennung von Brennstoff aus einem Abgas und zugehörige Vorrichtung

5 Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Abtrennung von Brennstoff aus einem Abgas, insbesondere dem Anodenabgas einer Brennstoffzelle, wobei das Abgas im Wesentlichen Kohlendioxid enthält und weiterhin den Brennstoff. Daneben be-
10 zieht sich die Erfindung auf die zugehörige Vorrichtung mit Mitteln zur Durchführung des Verfahrens. Bei der Erfindung ist der Brennstoff vorzugsweise, aber nicht ausschließlich Methanol. Speziell Methanol ist entsprechend der Methanolkonzentration als Mischung von Methanol und Wasser verflüssig-
15 bar.

Brennstoffzellen werden mit flüssigen oder gasförmigen Brennstoffen betrieben. Sofern die Brennstoffzelle mit Wasserstoff arbeitet, ist eine Wasserstoff-Infrastruktur oder ein Reform-
20 mer zur Erzeugung des gasförmigen Wasserstoffes aus dem flüssigen Brennstoff notwendig. Flüssige Brennstoffe sind z.B. Benzin, Ethanol oder Methanol. Eine sog. DMFC („Direct Methanol Fuel Cell“) arbeitet dagegen direkt mit Methanol (CH_3OH) als Brennstoff. Funktion und Status der DMFC sind im Einzel-
25 nen in „VIK-Berichte“, Nr. 214 (Nov. 1999), Seiten 55 bis 62, beschrieben.

Das Abgas an der Anode einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) ist das durch die Anodenreaktion entstehende Kohlen-
30 dioxid. Bei den üblichen Betriebstemperaturen der DMFC von über 80°C enthält dieses Gas einen der Methanolkonzentration entsprechenden Anteil an Methanol und Wasser. Wenn dieses Me-
thanol durch das Anodenabgas das Brennstoffzellensystem verlässt, würde damit die Brennstoffnutzung vermindert. Daher
35 wird zum einen vor Abtrennung des Anodenabgases von dem Anodenkreislauf des DMFC dieses Flüssigkeits-Gasgemisch abgekühlt, Flüssigkeit und Gas getrennt bzw. das übersättigt-

WO 02/15306

PCT/DE01/02980

2

gelöste Kohlendioxid aus der Flüssigkeit durch einen Gasabscheider entfernt. Dabei ergibt sich aber auch hier bei erniedrigter Temperatur ein dem Druck, der Temperatur und der Methanolkonzentration in der Anodenflüssigkeit entsprechender Partialdruck von Methanol im Abgas.

Der Volumenanteil des Methanols ist auch bei Temperaturen von 40 °C und Umgebungsdruck so hoch, dass dieser Methanolanteil die erlaubten Grenzen für Kohlenwasserstoffemissionen von Verbrennungsfahrzeugen deutlich überschreitet. Daher ist hier ein Verfahren erforderlich, mit dem das Methanol aus dem Abgas möglichst weitgehend zurückgewonnen wird.

Die Methanolemission kann zumindest scheinbar vermindert werden, wenn das Anodenabgas der Kathodenabluft zugemischt wird. Durch den deutlich vergrößerten Gasfluss wird der Methanolanteil relativ zum Gesamtvolumen kleiner. Die absolute Methanolmenge bleibt allerdings konstant.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren anzugeben, mit dem auch die absolute Methanolmenge im Abgas vermindert wird, und eine zugehörige Vorrichtung zu schaffen.

Die Aufgabe ist erfindungsgemäß durch die Maßnahmen des Patentanspruches 1 gelöst. Eine zugehörige Vorrichtung mit Mitteln zur Ausführung dieses Verfahrens ist Gegenstand des Patentanspruches 6. Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. der diesbezüglichen Vorrichtung sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.

Bei der Erfindung wird das Kohlendioxid-/Brennstoff-Gemisch durch ein poröses Material geleitet und wird mittels einer Pumpe im Gegenstrom Wasser zugeführt, welches den Brennstoff des Kohlendioxid-/Brennstoff-Gemisches nahezu vollständig aufnimmt. Es ergibt sich eine Abkühlung der Anodenflüssigkeit womit eine Verminderung der Austreibung von Brennstoff verbunden ist.

WO 02/15306

PCT/DE01/02980

3

- Aus der DE 38 12 812 C1 ist zwar bereits eine Brennstoffzelle bekannt, bei der ein Wärmetauscher und eine Gaswaschanlage vorhanden sind, um die in Restgasen enthaltenen Brennstoffrestkomponenten zurückzugewinnen und wieder dem Prozess zuzuführen. Dabei handelt es sich um die Behandlung eines Zweistoff-Gemisches im Abgas, wobei Reaktionswasser als Transportflüssigkeit dient. Demgegenüber wird bei der Erfindung ein Drei-Stoff-Gemisch behandelt, das CO₂ und Methanoldampf mit Wasser im Gegenstrom behandelt, wodurch neben dem CO₂ als nunmehr reines Abgas nunmehr flüssiges Methanol und Wasser als Flüssigkeitsgemisch entsteht. Dieses Gemisch stellt aber das Brennstoff-/Elektrolyt-Gemisch für die DMFC dar.
- Weitere Einzelheiten und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Figurenbeschreibung von Ausführungsbeispielen. Es zeigen
- Figur 1 eine funktionelle Darstellung der Systemkomponenten zum Betrieb einer Brennstoffzelle,
- Figur 2 eine erste Ausführungsform eines bei Figur 1 verwendeten Gaswäschers und
- Figur 3 eine zweite Ausführungsform eines bei Figur 1 verwendeten Gaswäschers.
- Die Erfindung wird im Einzelnen anhand einer DMFC, bei der als Brennstoff Methanol verwendet wird, beschrieben. In der Figur 1 ist ein Methanoltank 1 mit einer nachfolgenden Dosierpumpe 2 und einer Heizung 3 dargestellt, über die das flüssige Methanol als Betriebsstoff zu einer Brennstoffzelleneinheit 10 gelangt. Die Brennstoffzelleneinheit 10 ist in der Modifikation als Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) realisiert und im Wesentlichen durch eine Anode 11, eine Membran 12 und eine Kathode 13 charakterisiert. Dem Anodenteil ist ein Kühler 4, ein CO₂-Abscheider 5, eine Einheit 6 zur Rektifikation und ein Methanolsensor 8 zugeordnet.

WO 02/15306

PCT/DE01/02980

4

Auf der Kathodenseite ist ein Verdichter 14 für Luft, ein Kühler bzw. Wasserabscheider 15 für die Kathodenflüssigkeit und ein CO₂-Sensor 16 vorhanden. Weiterhin sind für den Betrieb der Anlage eine Einheit 25 zur Steuerung/Regelung der Brennstoffzelleneinheit 10 sowie optimal ein elektrischer Wechselrichter 26 vorhanden.

Die Brennstoffzelleneinheit 10 ist Teil einer Brennstoffzellenanlage, bei der insbesondere einzelne Einheiten eines Brennstoffzellestapels bilden, der in der Fachwelt als "Stack" bezeichnet wird. An der Peripherie gemäß Figur 1 ändert sich dadurch nichts.

In der Figur 1 sind die Betriebstemperaturen aus den einzelnen Einheiten angegeben. Es ergeben sich im Anodenkreislauf Temperaturen im Bereich 40 bis 80°C, während im Kathodenkreislauf die Temperaturen unter 40°C und nach dem Kühler/Wasserabscheider 15 bei ca. 20°C liegen.

Beim Betrieb einer DMFC-Brennstoffzelle muss auf der Anodenseite folgendes beachtet werden: Die Abkühlung der Anodenflüssigkeit nach Verlassen des Stacks dient der Verminderung der Austreibung von Methanol. Die geringere Temperatur des Gasabscheiders 5 hat aber eine Erhöhung der Kohlendioxidkonzentration zur Folge, da Kohlendioxid bei niedrigerer Temperatur in Wasser leichter löslich ist. Weiterhin wird es damit notwendig, die Anodenflüssigkeit vor dem Stack durch einen Wärmetauscher zu erwärmen, damit die Temperaturgradient im Stack nicht zu groß wird.

Wesentlich günstiger ist die Abtrennung des Kohlendioxids direkt nach dem Vordruckregler hinter dem Anodenausgang des Stacks durchzuführen. Bei höheren Temperaturen ist die Löslichkeit des Kohlendioxids geringer in Wasser, so dass die Kohlendioxidkonzentration in der Anodenflüssigkeit vermindert wird. Die Bildung von Gasblasen setzt dann damit im Stack etwas später ein.

WO 02/15306

PCT/DE01/02980

5

Nachteilig ist der hohe Anteil von Methanol im Kohlendioxid des vom Gasabscheider 5 abgegebenen Abgases.

5 Wird aber nun dieses Kohlendioxid-/Methanol-Gasgemisch im Gegenstrom durch ein fluiddurchströmtes Rohr geleitet und mittels einer Pumpe ein Teil des am Kathodenabgaskühler entstehenden Wassers geleitet, so nimmt dieses Wasser das Methanol nahezu vollständig auf. Dieses Wasser kann dem Anodenkreis-

10 lauf zugegeben werden. Damit erhöht sich zwar die Kohlendioxidkonzentration im Anodenkreislauf leicht, aber das Methanol ist vorteilhafterweise weitestgehend quantitativ zurückgewonnen. Für den Betrieb einer solchen Gaswaschanlage ist eine aufrechtstehende Bauweise des Rohres von Vorteil.

15 In Figur 2 ist eine derartige Vorrichtung dargestellt. Ein Gaswäscher 20 besteht im Wesentlichen aus einem vertikal ausgerichteten Stahlrohr 21, das mit Füllkörpern 22 aufgefüllt ist. Über eine Leitung 23 wird von oben Wasser durch den Gas-

20 wäscher 20 gespült, während über eine weitere Leitung 24 von unten der Methanoldampf mit dem Kohlendioxid zugeführt wird. Als Ergebnis der Gaswäsche wird am unteren Abgang 27 des Stahlrohres 21 Wasser mit Methanol ausgeleitet, während am oberen Abgang 28 des Stahlrohres 21 das CO₂ entweichen kann.

25 Die Anordnung gemäß Figur 2 entspricht der üblichen Ausführungsform des an sich bekannten Gaswäschers. Diese Bauweise widerspricht aber in der Regel der angestrebten kompakten Konstruktion einer Brennstoffzelle, insbesondere der DMFC.

30 Ein besser geeigneter horizontaler Aufbau eines Gaswäschers ist in Figur 3 dargestellt.

In Figur 3 hat ein horizontal ausgerichteter Gaswäscher 31 an der einen Seite Zuführleitungen 33 und 34 für Wasser einer-

35 seits und Methanoldampf mit Kohlendioxid andererseits. Als Ergebnis wird Wasser mit Methanol über eine Abgangsleitung 37 ausgeleitet und in den Prozess zurückgeführt, während CO₂

WO 02/15306

PCT/DE01/02980

6

Über eine Abgangsleitung 37 an der anderen Seite des Behälters 31 entweichen kann.

Der Gaswäscher 30 im Figur 3 besteht aus dem horizontal ausgerichteten Behälter 31 mit darin senkrecht angeordneten Lamellen 32. Die senkrecht angeordneten Lamellen 32 sind jeweils versetzt unterbrochen bzw. geöffnet, so dass ein intensiver Austausch von Gasphase und Flüssigkeit stattfinden kann. Auf diese Weise wird auch bei horizontaler Anordnung eine Rektifikation erreicht. Für eine kostengünstige Bauweise können auch versetzt angeordnete Lochbleche oder Netze verwendet werden oder eine Kombination von beiden.

Die Figuren 2 und 3 zeigen also die vorteilhafte Anwendung der Rektifikation auf die Trennung von Flüssigkeiten/Dämpfen und ein Gas im Gegenstrom mit Wasser. Sie ermöglichen damit die Nutzung der Systemgegebenheiten in einer mit flüssigem Brennstoff betriebenen Brennstoffzelle. Damit kann der Betriebs insbesondere einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle verbessert werden.

Die vorstehend anhand einer mit Methanol als Brennstoff betriebenen DMFC beschriebene Problemlösung, Kohlendioxid aus dem Wasser/Brennstoff-Gemisch abzutrennen, lässt sich auch mit anderen Brennstoffen betriebene Brennstoffzellen übertragen. Wesentlich ist allerdings bei der Anwendung für die DMFC mit einem Methanol-/Wasser-Gemisch als Brennstoff, dass drei Stoffe, nämlich Kohlendioxid (CO_2), Methanol (CH_3OH) und Wasser (H_2O) als separate Komponenten behandelt werden. Dabei geht vorteilhafterweise das dampfförmige Methanol aus dem Abgas in flüssiges Methanol als Gemisch mit Wasser über. Letzteres Gemisch kann unmittelbar dem Anodenkreislauf als Brennstoff-/Elektrolyt-Gemisch zugegeben werden.

35

WO 02/15306

PCT/DE01/02980

7

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung eines Brennstoffes aus einem Abgas, insbesondere dem Anodenabgas einer Brennstoffzelle, wobei das Abgas im Wesentlichen Kohlendioxid enthält und weiterhin den Brennstoff, da durch gekennzeichnet ist, dass das Abgas mit dem Kohlendioxid-/Brennstoff-Gemisch durch ein poröses Material geleitet wird und dass mittels einer Pumpe im Gegenstrom Wasser zugeführt wird, wobei das Wasser den Brennstoff des Kohlendioxid-/Brennstoff-Gemisches nahezu vollständig aufnimmt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, da durch gekennzeichnet ist, dass der Brennstoff Methanol ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, in der Anwendung bei der Methanol-Brennstoffzelle (DMFC), bei der das Abgas das Anodenabgas ist und an der Kathode ein Kathodenabgaskühler verwendet wird, da durch gekennzeichnet ist, dass als Wasser ein Teil des am Kathodenabgaskühler entstehenden Wassers verwendet wird und dass dieses Wasser dem Anodenkreislauf zugegeben wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, da durch gekennzeichnet ist, dass im Vertikalstrom gearbeitet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3, da durch gekennzeichnet ist, dass im Horizontalstrom gearbeitet wird.
6. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 oder einem der Ansprüche 2 bis 5, mit einem Gaswäscher (20, 30) zum Austausch von Fluiden in der Modifikation einer Gasphase einerseits und einer Flüssigkeit andererseits.
7. Vorrichtung nach Anspruch 6, da durch gekennzeichnet ist, dass der Gaswäscher (20) eine

WO 02/15306

PCT/DE01/02980

8

Vertikal-Anordnung aus einem mit Füllkörpern aufgefüllten
Stahlrohr (21) ist.

8. Vorrichtung nach Anspruch 6, d a d u r c h g e -
5 k e n n z e i c h n e t , dass der Gaswäscher (30) senk-
recht angeordnete Lamellen (32) aufweist, die gegeneinander
versetzt unterbrochen bzw. geöffnet angeordnet sind.
9. Vorrichtung nach Anspruch 6, d a d u r c h g e -
10 k e n n z e i c h n e t , dass im Gaswäscher (30) horizon-
tal angeordnete Lamellen jeweils versetzt unterbrochen bzw.
geöffnet angeordnet sind.
10. Vorrichtung nach Anspruch 6, d a d u r c h g e -
15 k e n n z e i c h n e t , dass der Gaswäscher (30) aus je-
weils versetzt gegeneinander angeordneten Lochblechen und
Netzen Rundstrich oder Netzen besteht.

WO 02/15306

PCT/DE01/02980

1/3

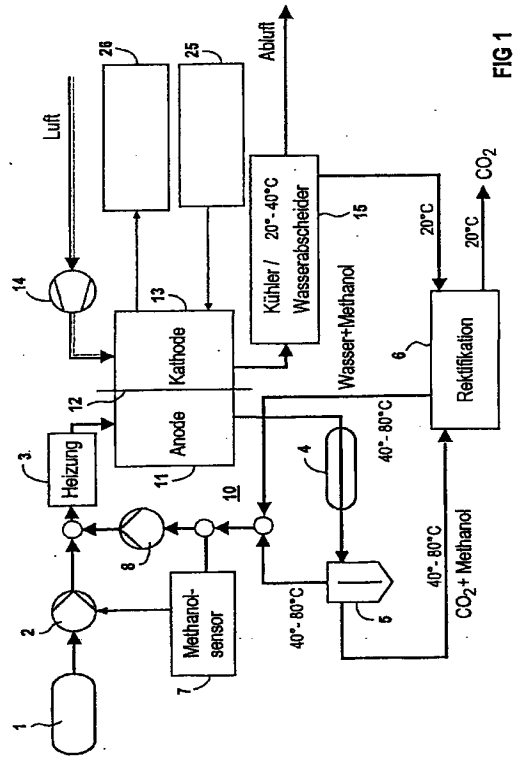


FIG 1

WO 02/15306

PCT/DE01/02980

2/3

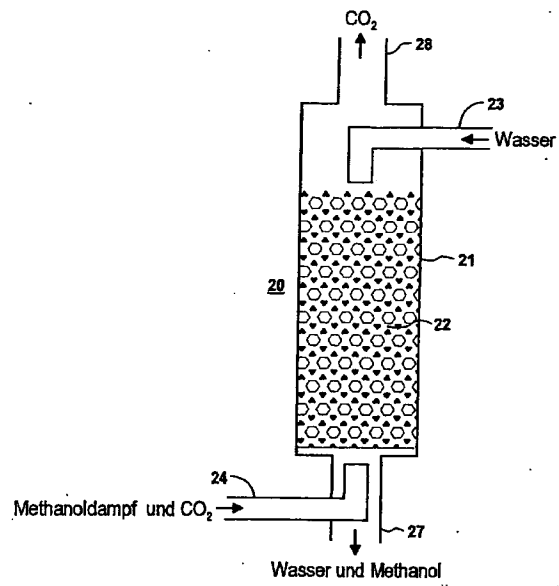
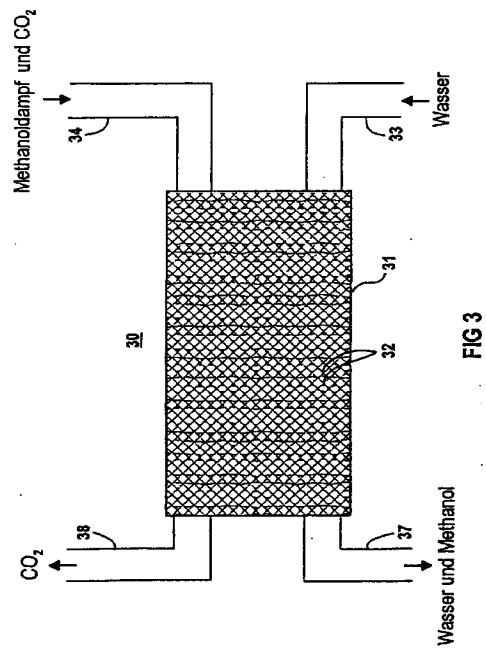


FIG 2

WO 02/15306

PCT/DE01/02980

3/3



【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



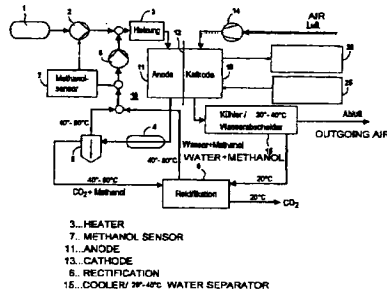
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/015306 A3

- (51) Internationale Patentklassifikation: H01M 8/06, (72) Erfinder; und
B04, B01F 3/04 (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PREDEL, Walter
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/02980 (JDE/DLI); Pirkheimerweg 5, 91054 Erlangen (DE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 3. August 2001 (03.08.2001) (74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGE-
SELLSCHAFT, Postfach 22 16 34, 80506 München
(25) Einreichungssprache: Deutsch (DE).
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (national): CA, CN, JP, US.
(30) Angaben zur Priorität: 100 40 087 5 16. August 2000 (16.08.2000) DE (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LI, NL, NI, PT, SE, TR).
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT (DE/DE); Veröffentlicht:
Winkelshöferplatz 2, 80333 München (DE). — mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR SEPARATING FUEL OUT OF A WASTE GAS, AND CORRESPONDING DEVICE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ABTRENNUNG VON BRENNSTOFF AUS EINEM ABGAS UND ZUGEHÖRIGE
VORRICHTUNG



(57) Abstract: Particularly in the case of a fuel cell, the waste gas contains, in essence, carbon dioxide and methanol. According to the invention, the carbon dioxide/methanol gas mixture is directed through a porous material and is scrubbed out in the reverse flow using water. A gas scrubber (6) is provided in the corresponding device.

(57) Zusammenfassung: Speziell bei einer Brennstoffzelle enthält das Abgas im Wesentlichen Kohlendioxid und weiterhin Methanol. Gemäß der Erfindung wird das Kohlendioxid-Methanol-Gasgemisch durch ein poröses Material geleitet und mittels Wasser im Gegenstrom ausgewaschen. Bei der zugehörigen Vorrichtung ist ein Gaswäscher (6) vorhanden.

WO 02/015306 A3

WO 02/015306 A3

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts:

12. Juni 2003

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International Application No. PCT/DE 01/02980 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01M6/06 H01M6/04 B01F3/04 | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Literature documents searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 H01M B01F | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where possible, search terms used) EPO-Internal | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| P, X | DE 199 54 546 A (DAIMLER CHRYSLER AG) 31 May 2001 (2001-05-31) column 3, line 56 - line 60 column 4, line 21 - line 65; claims 1, 3, 4, 6, 8-10; figure 1 | 1-3 |
| A | WO 99 44253 A (BALLARD POWER SYSTEMS; ZHANG JUIJUN (CA); COLBOW KEVIN MICHAEL (CA); 2 September 1999 (1999-09-02) claim 17 | 1-10 |
| A | US 5 573 866 A (VAN DINE LESLIE L ET AL) 12 November 1996 (1996-11-12) claims 1-15 | 1-10 |
| | -/- | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claims or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the applicant but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, each combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 6 February 2003 | | Date of mailing of the international search report 17/02/2003 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5518, Petersenstr. 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-3340, Tx: 31 851 600 st, Fax: (+31-70) 340-3010 | | Authorized officer Battistig, M |

Form PCT/ISA/210 (Internat. Search Report) (July 1992)

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International Application No. PCT/DE 01/02980 |
|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim no. |
| A | NARAYANAN S R ET AL: "DESIGN AND OPERATION OF AN ELECTROCHEMICAL METHANOL CONCENTRATION SENSOR FOR DIRECT METHANOL FUEL CELL SYSTEMS" ELECTROCHEMICAL AND SOLID-STATE LETTERS, IEEE SERVICE CENTER, PISCATAWAY, NJ, US, vol. 3, no. 3, March 2000 (2000-03), pages 117-120, XP000966183 ISSN: 1099-0062 figure 1 | 1-10 |
| A | DE 198 07 878 A (BALLARD POWER SYSTEMS ;DBB FUEL CELL ENGINES GMBH (DE)) 26 August 1999 (1999-08-26) claims 1-7 | 1-10 |
| A | DE 38 26 955 A (KRUPP GMBH) 15 February 1990 (1990-02-15) claims 1-8; figure 1 | 1-10 |

Form PCT/ISA(210) (particulars of second sheet) (July 1989)

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | | | International Application No. | |
|----------------------------------------|------------------|-------------------------|------------------|-------------------------------|--|
| Information on patent family members | | | | PCT/DE 01/02980 | |
| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date | | |
| DE 19954546 | A | 31-05-2001 | DE 19954546 A1 | 31-05-2001 | |
| WO 9944253 | A | 02-09-1999 | DE 19807876 A1 | 26-08-1999 | |
| | | | US 6410175 B1 | 25-06-2002 | |
| | | | AT 217122 T | 15-05-2002 | |
| | | | AU 739786 B2 | 18-10-2001 | |
| | | | AU 2604799 A | 15-09-1999 | |
| | | | AU 3141399 A | 15-09-1999 | |
| | | | CA 2315325 A1 | 02-09-1999 | |
| | | | CA 2321548 A1 | 02-09-1999 | |
| | | | WO 9944253 A1 | 02-09-1999 | |
| | | | DE 69901386 D1 | 06-06-2002 | |
| | | | DE 69901386 T2 | 14-11-2002 | |
| | | | WO 9944250 A1 | 02-09-1999 | |
| | | | EP 1060535 A1 | 20-12-2000 | |
| | | | EP 1060532 A1 | 20-12-2000 | |
| | | | JP 2002505508 T | 19-02-2002 | |
| | | | JP 2002505511 T | 19-02-2002 | |
| | | | AT 224104 T | 15-09-2002 | |
| | | | AU 751479 B2 | 15-08-2002 | |
| | | | AU 1023400 A | 05-06-2000 | |
| | | | WO 0030200 A1 | 25-05-2000 | |
| | | | DE 69902946 D1 | 17-10-2002 | |
| | | | DE 69902946 T2 | 16-01-2003 | |
| | | | EP 1147567 A1 | 24-10-2001 | |
| | | | JP 2002530817 T | 17-09-2002 | |
| US 5573866 | A | 12-11-1996 | NONE | | |
| DE 19807878 | A | 26-08-1999 | DE 19807878 A1 | 26-08-1999 | |
| | | | AT 218756 T | 15-06-2002 | |
| | | | AU 2507999 A | 15-09-1999 | |
| | | | CA 2320766 A1 | 02-09-1999 | |
| | | | WO 9944249 A1 | 02-09-1999 | |
| | | | DE 69901688 D1 | 11-07-2002 | |
| | | | DE 69901688 T2 | 30-01-2003 | |
| | | | EP 1060530 A1 | 20-12-2000 | |
| | | | JP 2002505507 T | 19-02-2002 | |
| DE 3826955 | A | 15-02-1990 | DE 3826955 A1 | 15-02-1990 | |

| INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT | | Internationales Aktenzeichen PCT/DE 01/02980 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEBIETES IPK 7 HO1M8/06 HO1M8/04 B01F3/04 | | |
| Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK | | |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE Rechtsfelder Mindestprüfzeit (Klassifikationssystem und Klassifikationsnummern) IPK 7 HO1M B01F | | |
| Rechtsfelder aber nicht zum Mindestprüfzeit gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die rechtschriebenen Gebiete fallen | | |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbanken (Namen der Datenbanken und evtl. verwendete Suchkriterien) EPO-Internal | | |
| C. ALS WESSENTLICH ANGESICHENE UNTERLAGEN | | |
| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Bez. Anspruch Nr. |
| P, X | DE 199 54 546 A (DAIMLER CHRYSLER AG) 31. Mai 2001 (2001-05-31) Spalte 3, Zeile 56 - Zeile 60 Spalte 4, Zeile 21 - Zeile 65; Ansprüche 1, 3, 4, 6, 8-10; Abbildung 1 | 1-3 |
| A | WO 99 44253 A (BALLARD POWER SYSTEMS ZHANG JUIJUN (CA); COLBOW KEVIN MICHAEL (CA) 2. September 1999 (1999-09-02) Anspruch 17 | 1-10 |
| A | US 5 573 866 A (VAN DINE LESLIE L. ET AL) 12. November 1996 (1996-11-12) Ansprüche 1-15 | 1-10 |
| -/- | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind die Fortsetzung von Feld C zu <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfälle | | |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam eingestuft ist *E* Keine Dokumentation, die jedoch und/oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch hinsichtlich eines Erfindungsgegenstandes zu belegen, aber durch die die Veröffentlichungsberechtigte Person im Fachbereichsbericht genannten Veröffentlichungsbereich nicht oder die aus einem anderen besonderen Grund eingestuft ist (z.B. ausgetilgt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Ausstellung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur das Verständnis der der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipien oder der ihr zugrundeliegenden Theorie klärt *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung NACH als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gesetzt wird und diese Verbindung für einen Fachmann selbstverständlich ist *Z* Veröffentlichung, die aufgrund desselben Prioritätsdatums ist | | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | | Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts |
| 6. Februar 2003 | | 17/02/2003 |
| Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.O. 5516 Patenten 2 NL - 2200 LV Den Haag Tel (+31)-70 340-3040, Tx 31 651 600 NL Fax (+31)-70 340-3046 | | Befugnisvoller Sachverständiger Battistig, M |

Formblatt PCT/ISA210 (Juni 97) (4-4 1999)

| INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT | | ernstlicher Abdruck vom |
|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| C/Erfindung: ALLE WESENTLICH ANGESICHENE UNTERLAGEN | | PCT/DE 01/02980 |
| Kategorie | Bezeichnung der Vorrichtung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Bez. Anspruch Nr. |
| A | NARAYANAN S R ET AL: "DESIGN AND OPERATION OF AN ELECTROCHEMICAL METHANOL CONCENTRATION SENSOR FOR DIRECT METHANOL FUEL CELL SYSTEMS" ELECTROCHEMICAL AND SOLID-STATE LETTERS, IEEE SERVICE CENTER, PISCATAWAY, NJ, US, Bd. 3, Nr. 3, März 2000 (2000-03), Seiten 117-120, XP000966183 ISSN: 1099-0062 Abbildung 1 | 1-10 |
| A | DE 198 07 878 A (BALLARD POWER SYSTEMS ;DBB FUEL CELL ENGINES GMBH (DE)) 26. August 1999 (1999-08-26) Ansprüche 1-7 | 1-10 |
| A | DE 38 25 955 A (KRUPP GMBH) 15. Februar 1990 (1990-02-15) Ansprüche 1-8; Abbildung 1 | 1-10 |

Formblatt PCT/IB-ME10 (Fortsetzung von Blatt 1) (Juli 1988)

| INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT | | | |
|---------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören | | | |
| Internationales Abkürzungen PCT/DE 01/02980 | | | |
| In Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
| DE 19954546 | A | 31-05-2001 | DE 19954546 A1 |
| WO 9944253 | A | 02-09-1999 | DE 19807876 A1 |
| | | | US 6410175 B1 |
| | | | AT 217122 T |
| | | | AU 739786 B2 |
| | | | AU 2604799 A |
| | | | AU 3141399 A |
| | | | CA 2315325 A1 |
| | | | CA 2321548 A1 |
| | | | WO 9944253 A1 |
| | | | DE 69901386 D1 |
| | | | DE 69901386 T2 |
| | | | WO 9944250 A1 |
| | | | EP 1060535 A1 |
| | | | EP 1060532 A1 |
| | | | JP 2002505508 T |
| | | | JP 2002505511 T |
| | | | AT 224104 T |
| | | | AU 751479 B2 |
| | | | AU 1023400 A |
| | | | WO 0030200 A1 |
| | | | DE 69902946 D1 |
| | | | DE 69902946 T2 |
| | | | EP 1147567 A1 |
| | | | JP 2002530817 T |
| US 5573866 | A | 12-11-1996 | KEINE |
| DE 19807878 | A | 26-08-1999 | DE 19807878 A1 |
| | | | AT 218756 T |
| | | | AU 2507999 A |
| | | | CA 2320766 A1 |
| | | | WO 9944249 A1 |
| | | | DE 69901688 D1 |
| | | | DE 69901688 T2 |
| | | | EP 1060530 A1 |
| | | | JP 2002505507 T |
| DE 3826955 | A | 15-02-1990 | DE 3826955 A1 |